



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

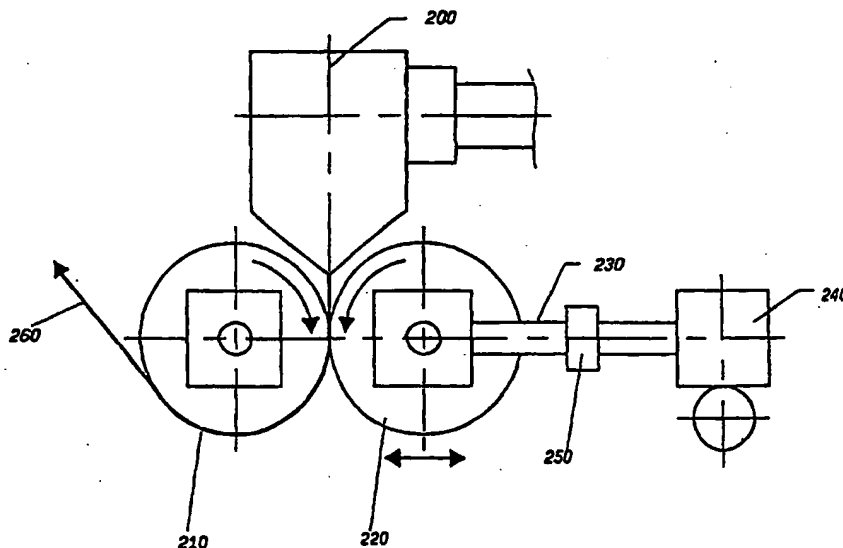
<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08K 3/32, B29C 43/30, B32B 31/30, B29C 45/14, 45/16</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/29766</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/07749</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Dezember 1998 (02.12.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:              197 53 972.6      5. Dezember 1997 (05.12.97)    DE              198 13 001.5      25. März 1998 (25.03.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, D-64293 Darmstadt (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>NUMRICH, Uwe [DE/DE]; Ludwigstrasse 39a, D-64331 Weiterstadt (DE). HOFMANN, Klaus [DE/DE]; Hahlgartenstrasse 69, D-64347 Griesheim (DE). KAUBE, Peter [DE/DE]; Drosselweg 8, D-64380 Roßdorf (DE). SCHMIDT, Horst [DE/DE]; Im Nachtigallenweg 4, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE). VETTER, Heinz [DE/DE]; Taunusstrasse 92, D-64380 Roßdorf (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SURFACE-HARDENED PMMA FILMS WHICH ARE HIGHLY GLOSSY ON BOTH SIDES, FREE OF GEL BODIES AND CAN BE MANIPULATED IN THE "FILM-INSERT-MOULDING" METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OBERFLÄCHENHARTEN, IM "FILM-INSERT-MOULDING"-VERFAHREN HANDHABBAREN, BEIDSEITIG HOCHGLÄNZENDEN, GELKÖRPERFREIEN PMMA-FOLIEN

(57) Abstract

An impact resistant provided PMMA moulding material according to DE 195 44 563 is processed into a surface-hardened film which is highly glossy, essentially free of gel bodies and can be processed in the "in-mould-film-decoration" method. The melted mass is generated by means of an extruder and fed to the inventive glazing rolls via a flexible lip nozzle, said rolls being configured in order to generate an especially high locking pressure in the roll slit. The smoothing rolls are cambered. The films are used for decorating surfaces of high-value thermoplastic moulded parts.



# (57) Zusammenfassung

Eine schlagzäh ausgerüstete PMMA-Formmasse gemäß DE 195 44 563 wird zu einer oberflächenharten, im "In-Mould-Film-Decoration"-Verfahren verarbeitbaren hochglänzenden und praktisch gelkörperfreien Folie verarbeitet. Die Schmelze wird mittels Extruder erzeugt, über eine Flexlippendüse dem erfindungsgemäßen Glättwerk zugeführt, welches zur Erzeugung besonders hoher Zuhalterkräfte im Walzenspalt ausgelegt ist. Die Glättwalzen sind bombiert. Die Folien werden zur Oberflächendekoration hochwertiger thermoplastischer Formteile eingesetzt.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Federation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OBERFLÄCHENHARTEN, IM  
"FILM-INSERT-MOULDING"-VERFAHREN HANDHABBAREN, BEIDSEITIG HOCHGLÄNZENDEN,  
GELKÖRPERFREIEN PMMA-FOLIEN

## BESCHREIBUNG

### Gebiet der Erfindung

Will man spritzgegossene Formteile mit bedruckten Polymethylmethacrylat-Folien (PMMA) dekorieren, werden zwecks Erreichen einer gewissen „Tiefenwirkung“ des Druckes PMMA-Folien im Dickenbereich zwischen 80 und 300 µm eingesetzt. Zur Dekoration werden entweder mit thermoplastischen Trägermaterialien kolaminierte, bedruckte PMMA-Folien, vorgeformt und gestanzt auf die gewünschte Geometrie, in das Spritzgießwerkzeug eingelegt und hinterspritzt oder bedruckte PMMA-Folie als Rollenware in ein Spritzgießwerkzeug geführt und hinterspritzt. Das Hinterspritzen geschieht auf die Druckseite, so daß der Druck von der UV-Absorberhaltigen PMMA-Folie geschützt ist. Zum Hinterspritzen können beispielsweise folgende Thermoplaste und Polymerblends eingesetzt werden: ABS, PC/ABS-Blends, PVC, PC, PC/ASA-Blends, PP, PP-Blends.

Zur Dekoration werden entweder bedruckte Folienformteile (optional vorgeformt) in das Spritzgießwerkzeug eingelegt und hinterspritzt oder bedruckte PMMA-Folie als Rollware in das Spritzgießwerkzeug eingeführt und hinterspritzt oder PMMA-Folie wird auf ein thermoplastisches Trägermaterial laminiert und (optional vorgeformt) in das Spritzgießwerkzeug eingelegt und hinterspritzt. Als Trägermaterialien, die mit der erfindungsgemäßen und bedruckten Folie laminiert werden, können beispielsweise folgende

Thermoplasten Verwendung finden: ABS, Polycarbonat-ABS-Blends, ASA (Acrylesterstyrolacrylnitril-Copolymere), Polycarbonat-ASA-Blends, Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, PVC und Polyphenylen-enthaltende Blends. Alle thermoplastischen Werkstoffe können durch Glasfaser oder mineralische Füllstoffe verstärkt sein.

Die PMMA-Folie übernimmt die Funktion eines Schutzlackes. Im Unterschied zu mit Schutzlack geschützten oder direkt bedruckten oder mit Transferverfahren bedruckten (thermischen Transfer, wässriger Transfer) Spritzgußteilen bietet die Oberflächendekoration mit bedruckten PMMA-Folien folgende Vorteile:

- deutliche Kostenreduzierung (Oberflächenfinish und Dekoration erfolgen in einem Prozeßschritt)
- lösungsmittelfreier Prozeß
- keine teuren Investitionen und Umweltauflagen
- einfacher Wechsel des Druckdesign
- höhere Designfreiheit

Die Dekoration von thermoplastischen Formteilen mit bedruckten Folien, einhergehend mit dem Spritzgießprozeß, wird im allgemeinen „In-Mould-Film-Decoration“ genannt. Die bekannteste Form dieses Verfahrens stellt das sogenannte „Insert-Moulding“ dar. Hierzu wird die dekorativ-bedruckte PMMA-Folie zur Versteifung mit einem thermoplastischen Trägermaterial kolaminiert. Hierzu kommen vorzugsweise ABS, ASA, PC, PVC, PP, PPE sowie Blends dieser Werkstoffe zum Einsatz.

Das Folienlaminat wird mittels eines Thermoformprozesses auf die gewünschte Geometrie geformt und gestanzt. Die Vorformlinge werden anschließend dem Hinterspritzprozeß zur eigentlichen Formteilherstellung zugeführt. Hierzu werden die Vorformlinge, meist automatisch, in das Spritzgießwerkzeug eingelegt und mit thermoplastischen Kunststoffen hinterspritzt. Vorzugsweise kommen zum Hinterspritzen ABS, ASA, PC, PVC, PP, PPE sowie Blends dieser Werkstoffe zum Einsatz. Wird das Trägermaterial in ausreichender Dicke eingesetzt, kann das Hinterspritzen eingespart werden und das ungeformte, gestanzte oder geschnittene Laminat direkt als Formteil eingesetzt werden.

„In-Mould-Film-Decoration“ bietet, aufgrund der sehr rationellen Prozeßführung und der Möglichkeit des schnellen Designwechsels den Verarbeitern bzw. Formteilherstellern Substitutionsmöglichkeiten althergebrachter, aufwendiger Verfahren.

Beispielsweise kann mit transparenten, elastischen Lacken bedruckte PMMA-Folie, mit transparenten Thermoplasten hinterspritzt, auf sehr rationelle Art und Weise zur Herstellung von Automobil-Heckleuchtenabdeckungen eingesetzt werden. Als transparente Thermoplaste kommen vorzugsweise PMMA-Formmassen, SAN, Polystyrol-Formmassen, Polycarbonat sowie PMMA/SAN-Blends zum Einsatz.

Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit eines schnellen Designwechsels, ohne daß neue, kostenaufwendige Mehrkomponentenspritzgießwerkzeuge gebaut werden müssen. Außerdem wird das aufwendige Einfärben der zum Mehrkomponentenspritzguß aufwendige PMMA-Formmassen eingespart.

„In-Mould-Film-Decoration“ läßt in diesem Anwendungssegment die Herstellung kompletter Automobil-Karosserieaußenteile zu, die optional die Heckleuchtenabdeckung als Funktionsfläche enthalten können.

Optional kann die mit transparenten, elastischen Lacken bedruckte PMMA-Folie bei dieser Anwendung mit transparenten, thermoplastischen Trägermaterialien zur Erhöhung der Steifigkeit zum Schutz der Lacke vor der heißen, unter hohem Druck stehenden Schmelze des zum Hinterspritzen verwendeten thermoplastischen Werkstoffs, vor dem Formteilherstellprozeß hinterspritzt werden.

Eine besondere, sehr wirtschaftlich arbeitende Ausführungsform von „In-Mould-Film-Decoration“ verwendet kombinierte Umform-Hinterspritzwerkzeuge, mit denen in einem Prozeß auf Basis bedruckter Folien als Rollenware sowohl das Verformen der Folien als auch das Hinterspritzen gestaltet wird. Dieses Verfahren wird allgemein „Film-Insert-Moulding“ genannt.

Bei Verwendung von PMMA-Folien zur Dekoration von spritzgegossenen Formteilen mittels „In-Mould-Film-Decoration“ werden hohe Ansprüche an den PMMA-Folienwerkstoff gestellt:

- gute Handhabbarkeit im Druckprozeß, d.h. ausreichende Dehnbarkeit
- hohe Oberflächenhärte (mindestens Pencil-Hardness HB) zum Vermeiden des Verkratzens mit PMMA-Folie dekorierte Formteile
- hoher Oberflächenglanz (Meßverfahren nach DIN 67530)  $\geq 120$
- geringe Eintrübung bei Feuchteeinwirkung  $< 2 \%$  Haze entsprechend der auf Seite 17 beschriebenen Methode
- niedrige Oberflächentrübung  $< 1,5 \%$
- extrem niedrige Gelkörperanzahl max. 1 Gelkörper/200 cm<sup>2</sup>
- hohe Witterungsbeständigkeit; vergleichbar mit den von Standard-PMMA
- ausreichende Absorption von UV-Licht; UV-Absorption im Bereich zwischen 290 und 370 nm  $< 1 \%$ .

## Stand der Technik

DE 38 42 796 (Röhm GmbH) beschreibt PMMA-Folien auf Basis von PMMA-Formmassen mit niedriger Elastomerteilchengröße und hohem Elastomeranteil. Die erfindungsgemäßen Folie sind bezüglich dem Parameter „Oberflächenhärte“ mit diesen Formmassen nicht herstellbar.

WO 96/30435 und EP 763 560 (Mitsubishi Rayon) beschreiben die Herstellung von bis zu 0,3 mm dicken PMMA-Folien, basierend auf einer bestimmten PMMA-Zusammensetzung: ein Schlagzähmodifizier auf der Basis von Polybutylacrylat mit bestimmten Partikeldurchmesser sowie PMMA-Matrixpolymer III und die (optionsweise) Zugabe eines Schmelzfestigkeitsmodifiers (Polymer I).

Die Herstellung der Folie erfolgt mittels einem 1-Walzenprozeß (sog. Chill-Roll-Schmelzgießprozeß), bei dem die thermoplastische Schmelze während dem Abkühl- und Verfestigungsprozeß mit einer einzelnen Metallwalze in Kontakt gebracht und abgekühlt wird. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die thermoplastische Schmelze zur Herstellung von Folien des beanspruchten Dickenbereichs nicht zwischen zwei Metallwalzen geformt werden kann.



Dieses Verfahren weist gegenüber dem 2-Walzenprozeß bedeutende Nachteile auf, welche entscheidenden Einfluß auf die Folienqualität nehmen. Gelkörper, zu deren Ausbildung schlagzäh-modifizierte PMMA-Formmassen grundsätzlich neigen, werden bei der Formgebung auf der einzelnen Chill-Roll-Walze, im Gegensatz zum 2-Walzen(Glätt)prozeß nicht unter die Folienoberfläche gedrückt und bleiben somit als optischer Defekt sichtbar. Besonders nachteilig wirkt sich dies im nachfolgenden Druckprozeß zur Herstellung von Dekorfolien aus, bei dem sich deutlich sichtbare Fehlstellen im Bereich der Gelkörper aufzeigen. Ferner weist die der Chill-Roll-Walze entgegengesetzte, frei an der Luft abkühlende Folienoberfläche eine merkliche Oberflächentrübung auf, die sich aus der unterschiedlich starken Volumenkontraktion der Elastomerteilchen und der PMMA-Matrix ergibt. Hierdurch wird eine ausgeprägte „Berg und Tal“-Oberflächenstruktur erzeugt, die das Licht streut und somit einen nachteiligen Trübungseffekt hervorruft.

DE 195 44 563 (Röhm GmbH) beschreibt die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folien eingesetzten schlagzäh PMMA-Formmassen.

DE 40 18 530 (Röhm GmbH) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Vollplatten oder Folien mit weniger als 1 mm Dicke aus einem thermoplastischen Kunststoff mit einer Glasübergangstemperatur  $> 50^{\circ}\text{C}$ . Die Glättung wird durch eine Führung der Folie auf einem Endlosband erreicht. Die erhaltenen Platten oder Folien sind praktisch frei von Orientierungen und Doppelbrechung.

EP 659 829 (Röhm GmbH) beschreibt eine Witterungsschutzfolie und damit beschichtete Formkörper, die Folie hat neben dem Schutz vor der Witterung auch die Aufgabe, UV-Strahlen zu absorbieren. Sie besteht aus einer Hartphase aus PMMA und einer Zähphase, wobei sich der UV-Absorber in der Hartphase befindet.

EP 391 193 (Bayer AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung beidseitig glänzender, optisch isotroper Extrusionsfolien mit einer Dicke kleiner als 0,6 mm, welche entweder

1. durch Extrusion und anschließender Kalandrierung zwischen einer lackierten elastischen Walze und einer hochglänzenden Stahlwalze hergestellt oder
2. in zwei Extrusionsschritten geformt werden, wobei im ersten Schritt eine auf der einen Seite hochglänzende und auf der anderen Seite matte Folie durch Extrusion und anschließende Kalandrierung zwischen einer geschliffenen elastischen Walze und einer hochglänzenden Stahlwalze hergestellt werden. In einem zweiten Extrusionsschritt wird die im ersten Schritt hergestellte Folie mit der Schmelze des gleichen thermoplastischen Kunststoffes auf der matten Seite der Folie beschichtet, diese erhaltene beschichtete Folie wird nochmals zwischen einer hochglänzenden Stahlwalze und einer geschliffenen elastischen Walze kalandriert, wobei die hochglänzende Seite der beschichteten Folie zur Walze aus geschliffenen elastischen Material zeigt.

Beide Verfahren, die sowohl technologisch aufwendig als auch mit sehr hohen Produktionskosten verbunden sind, tragen dem aktuellen Stand der Technik Rechnung, der die Herstellung von beidseitig glänzenden Folien zwischen zwei hochglänzenden Stahlwalzen wegen der extrem hohen und schwer zu kontrollierenden Walzenspaltkräften für unrealistisch hält.

Verfahren 1 weist den Nachteil auf, daß es großtechnisch nicht realisierbar ist, da die Lackschichten auf den Gummiwalzen unter dem Einfluß der hohen Schmelztemperatur sehr schnell verspröden. Um den Einfluß der hohen Schmelztemperaturen zu vermindern, können die lackierten Gummiwalzen in einem Wasserbad gekühlt werden, die Feuchte führt jedoch zu einer nachteiligen Beeinflussung der Oberflächenqualität der Folie.

Verfahren 2 weist eine äußerst ungünstige Wirtschaftlichkeit auf, da die Folienherstellung in zwei Extrusionsschritten durchgeführt werden muß. Ferner führt die Extrusionsbeschichtung einer Folie mit Schmelze und die nachfolgende Kalandrierung, insbesondere im erfindungsgemäß beanspruchten Dickenbereich, zu ungünstigen Oberflächeneigenschaften.

EP 195 075 (Exxon) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Folie aus 10 - 85 Gew.-% eines Elastomers und 90 - 15 Gew.-% eines Polyolefins, in dem man die extrudierte Bahn bei einer Temperatur über ihren Erweichungspunkt durch den Spalt von gegenläufigen Walzen führt. Eine der Walzen ist eine Hochglanzkühlwalze und die andere Walze ist eine Walze mit einer Hochglanzgummioberfläche, dabei wird die Folie gekühlt.

Die so erhaltenen Folien sind zwischen 25 und 250 Micron ( $10^{-6}$  m) dick. Zuhaltekräfte werden nicht beschrieben, die in der Diskussion zu EP 391 193 geschilderten Nachteile bestehen auch hier.

EP 212 355 (Bayer AG) beschreibt eine Folie aus Polycarbonat, die gegebenenfalls mit einer klebefreien Polyurethanschicht bedruckt wird. Die Folien sind einseitig mattiert oder einseitig strukturiert, indem sie über eine mattierte oder strukturierte Abkühlwalze gezogen werden. Die so erhaltenen Folien werden bedruckt und hinterspritzt. Als Kunststoff zur Hinterspritzung wird ein Copolymerisat aus Acrylnitril, Butadien und Styrol verwendet.

EP 294 705 (Röhm GmbH) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung beidseitig geglätteter Folien, das als ein Glättelement eine bereits geglättete Folie, die in den Verfahren vorher erzeugt und rückgeführt wird, verwendet.

A. Huemer (Kunststoffe, 87 (1997), 10, S. 1351 ff) diskutiert die Vor- und Nachteile der Anordnung von Glättwerken, ebenso H. Groß in Kunststoffe 87 (1997), 5, S. 564.

Huemer stellt fest, daß „Versuche mit höherem Liniendruck scheitern, da sich dadurch weder die Verweilzeit im Walzenspalt noch die Relaxationszeit im Polymeren ändert“.

Die von Huemer beschriebenen Maßnahmen (richtiges Verhältnis von Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Abzugsgeschwindigkeit) reichen nicht aus, um Folien mit hoher Oberflächenqualität zu erhalten. Zur Glättung der Oberfläche ist nicht, wie Huemer ausführt, ein möglichst geringer Liniendruck im Walzenspalt erforderlich, sondern ein möglichst hoher.

#### Aufgabe und Lösung

Es bestand somit die Notwendigkeit, ein wirtschaftlich arbeitendes, großtechnisch handhabbaren Herstellverfahren für Folien mit Dicken  $\leq 0,3$  mm aus schlagzähen PMMA-Formmassen zur Verfügung zu stellen, welches außerdem eine beidseitig hochglänzende, nahezu gelbkörperfreie Oberflächenqualität mit für Dekoranwendungen ausreichender Oberflächenhärte gewährleistet.

Ferner muß die Folie im Druckprozeß sowie während dem „In-Mould-Film-Decoration“-Prozeß sicher und wirtschaftlich handhabbar sein, sie muß demgemäß eine ausreichende Dehnbarkeit aufweisen.

Somit war auf die sachgerechte Wahl der PMMA-Komponente sehr großen Wert zu legen, insbesondere was die Balance zwischen Oberflächenhärte und Dehnbarkeit angeht.

Die im folgenden dargestellten, für Anwendungen zur Oberflächendekoration notwendigen PMMA-Folieneigenschaften lassen sich nur dann erreichen, wenn:

- witterungsbeständige Schlagzähmodifizier Basis Polybutylacrylat eingesetzt werden
- der eingesetzte Schlagzähmodifizier eine gewisse Mindestteilchengröße der wirksamen Elastomerphase aufweist (Teilchengrößenbereich)
- der eingesetzte Schlagzähmodifizier aufgrund günstigem morphologischem Aufbau (saubere Trennung von Zäh- und Elastomerphase, möglichst hoher wirksamer Elastomeranteil, möglichst hohe Teilchengröße) in relativ starker Verdünnung eingesetzt werden kann und somit die mindestens notwendige Oberflächenhärte sichergestellt ist.
- zur Herstellung des Folienrohstoffs ein spezielles Formmassenherstellungsverfahren verwendet wird, welches, aufgrund der integrierten Schlagzähmodifizierkoaguliertechnik eine ausreichende Abtrennung von wasserlöslichen Polymerisationshilfsstoffen der Schlagzäh-modifizierherstellung ermöglicht, und somit eine nur geringe Trübungsneigung der Folie bei Wasserdampfeinwirkung sichergestellt ist.

- gute Handhabbarkeit im Druckprozeß (für „Film-Insert-Moulding“ werden meist dekorativ bedruckte PMMA-Folien eingesetzt), d.h. ausreichende Dehnbarkeit
- hohe Oberflächenhärte (mindestens Pencil-Hardness HB) zum Vermeiden des Verkratzens mit PMMA-Folie dekorierter Formteile
- hoher Oberflächenglanz (Meßverfahren nach DIN 67530,  $\geq 120$ )
- geringe Eintrübung bei Feuchteeinwirkung  $< 2 \%$  Haze entsprechend der auf Seite 17 beschriebenen Methode
- niedrige Oberflächentrübung  $< 1,5 \%$
- extrem niedrige Gelkörperanzahl max. 1 Gelkörper/200 cm<sup>2</sup>
- hohe Witterungsbeständigkeit, vergleichbar mit der von Standard-PMMA
- ausreichende Absorption von UV-Licht; UV-Absorption im Bereich zwischen 200 und 370 nm  $< 1 \%$

Die Herstellung der eingesetzten schlagzähen PMMA-Formmassen ist in der DE 195 44 563 (Röhm GmbH) beschrieben.

Ferner ist zur Sicherstellung einer hohen Folienqualität (extrem niedrige Gelkörperanzahl, hoher Oberflächenglanz, hohe Witterungsbeständigkeit, niedrige Oberflächentrübung) das erfindungsgemäße Folienformgebungsverfahren notwendig. Die vorab erwähnte Eigenschaftskombination ist mit dem zur Herstellung von Folien in dem beanspruchten Dickenbereich herkömmlicherweise eingesetzten Cill-Roll-Verfahren nicht möglich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie erfolgt mit einem speziellen, auf der Glättwerktechnik basierenden Formgebungsverfahren unter Einsatz eines speziellen Zuhaltesystems und eines speziell bombierten, spiegelhochglanzpolierten Stahlwalzenpaares, in dessen Walzenspalt die Formgebung der erfindungsgemäßen Folien durchgeführt wird. In der Glättwerktechnik wurden bislang nur deutlich dickere Folien hergestellt ( $d > 0,3 \text{ mm}$ ; siehe „Folien für thermogeformte Verpackungen“, VDI-Verlag, 1992).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folien (Dickenbereich 80 bis 300  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 95 bis 250  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 105 bis 250  $\mu\text{m}$ ) sind extrem hohe Zuhaltekräfte im Walzenspalt notwendig, die mit den bislang eingesetzten Konstruktionen (Kniehebelzuhaltung, siehe Figur 1, oder herkömmliche hydraulische Zuhaltung) nicht realisiert werden können. Eine hydraulische Zuhaltung, die diese hohen Zuhaltekräfte auch nur annähernd aufbringen soll, ist wesentlich konstruktiv aufwendiger als die erfindungsgemäße Lösung. Überraschenderweise gelang die Erzeugung der hohen Zuhaltekräfte mittels der erfindungsgemäßen Konstruktion: Von den glättspaltbildenden Walzen ist eine im Glättwerkgestell unverrückbar fixiert. Die zweite, verfahrbare Walze wird durch zwei parallel angeordnete Antriebe (elektrisch oder hydraulisch) mit Schneckengetriebe, verbunden mit Schubstangen an den Lagerstellen der Walzen positioniert (siehe Figur 2).



Auf diese Weise wird für den gewünschten Spalt zwischen den Walzen das Öffnen des Walzenspaltes durch den von der Schmelze verursachten Druck verhindert. Der somit maximal erreichbare Zuhaltedruck beträgt 1500 N/cm.

Die mittels eines Ein- oder Doppelschneckenextruders erzeugte Schmelze (zur Sicherstellung der Konstanz der Schmelzestroms können optional Schmelzepumpen eingesetzt werden) wird über eine für Folienextrusion ausgelegte Düse dem erfindungsgemäßen Formgebungsverfahren zugeführt. Die Schmelze wird im definierten Walzenspalt dimensioniert und durch die Oberfläche der temperierten, spiegelhochglanzpolierten Walzen (Rauhtiefe RA 0,002 - 0,006, RT = 0,02 - 0,04 gemessen nach DIN 4768) geglättet und abgekühlt. Dabei ist die geometrische Form einer oder beider Walzen, abweichend von der Zylinderform, bombiert geschliffen. Die Bombage beträgt 0,1 bis 0,2 mm, bezogen auf den Durchmesser der Walze. Die Bombage ist von entscheidender Bedeutung für eine über die Breite der Folie gleichmäßige Dickenverteilung.

Definition „Bombage“:

Parabolische Durchmesserzunahme von den Walzenrändern zur Mitte.

Literaturstelle: Hensen, Knappe, Patente, Kunststoff-

Extrusionstechnik II, Extrusionsanlagen, Hanser-Verlag, 1986.

Die Bombage ist auf die zu erzielende Foliendicke und -breite anzupassen (d.h. es gibt keine universell einsetzbare Bombage).

Alternativ können zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Dickenverteilung folgende konstruktive Maßnahmen vorgenommen werden:

- Walzen-Achs-Kreuzung („Ax-Crossing“)
- Walzen-Gegenbiegung („Roll-Bending“)

Diese beiden Methoden sind bei Glättwerken unüblich, da sie hier einen hohen konstruktiven Aufwand bedeuten. Sie werden üblicherweise an Kalandieranlagen eingesetzt.

Als Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man eine beidseitig hochglänzende, nahezu gelkörperfreie Folie mit hervorragenden Oberflächeneigenschaften.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch zur Herstellung von Polycarbonat-Folien mit hervorragender Oberflächeneigenschaften einsetzen.

Beim 2-Walzenprozeß wird die elastomermodifizierte PMMA-Schmelze zwischen zwei temperierten Stahlwalzen geformt, die Oberflächentemperatur der Stahlwalzen liegt unterhalb der Glas temperatur des eingesetzten PMMA-Matrixpolymeren. Hierdurch ergibt sich eine Vorzugsausrichtung der (gegenüber der Elastomerphase eine deutlich höhere Erstarrungstriebkraft besitzenden) PMMA-Matrixmoleküle an der Metall- bzw. Folienoberfläche, wodurch eine hochglänzende Folienoberfläche mit vernachlässigbar geringer Oberflächentrübung erreicht wird.

Der 2-Walzenprozeß gewährleistet ferner ein merklich besseres Bewitterungsverhalten, da eine glatte Folienoberfläche sich weniger sensibel gegenüber einer UV-Licht-gestützten Erosion verhält.

Gewiß läßt sich durch Wahl von Modifizierkomponenten, extrem niedriger Teilchengröße (wie in DE 38 42 796 beschrieben) auch mittels Chill-Roll-Prozeß eine beidseitig hochglänzende Folienoberfläche realisieren. Diese weist jedoch die für über Chill-Roll-Prozeß gefertigte PMMA-Folien typische, für Oberflächendekoration nachteilige, Gelkörperbildung auf.

Ferner ist mit abnehmender Elastomerteilchengröße zwecks Gewährleistung einer ausreichenden Foliendehnbarkeit eine zunehmende Elastomerkonzentration notwendig, welche sich wiederum nachteilig auf die für Dekorationsanwendungen essentielle Oberflächenhärte auswirkt (Mindestanforderung ist Pencil-Hardness „HB“, bevorzugt mindestens H, besonders bevorzugt mindestens 2H).

Der optimale Formgebungstemperaturbereich thermoplastischer, nicht kristalliner Kunststoffe liegt unterschiedlich zwischen der Einfriertemperatur (ET) und dem Bereich plastisch-viskosen Fließens. Zum Erreichen eines hohen Oberflächenglanzes sind beim

Glättprozeß die Oberflächentemperaturen der Glätt-Formgebungswalzen niedriger als die Glastemperatur einzustellen. Daraus folgend sind Folien aus thermoplastischen Werkstoffen umso schwieriger zu dünnen Schichten zu formen, je größer die Temperaturdifferenz zwischen Walzentemperatur (muß geringer als  $T_G$  sein) und dem optimalen Warmformtemperaturbereich ist.

Wie aus dem Bild 99 auf Seite 166 von H. Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 21. Auflage (1979) ersichtlich ist, ist aufgrund des vorab geschilderten Sachverhalts das Warmformen von dünnen Folien mit hochglänzenden Oberflächen bei Polycarbonat deutlich schwieriger als bei Polymethylmethacrylat. Daraus folgend sind mit dem verwendeten Glättprozeß bei Polycarbonatextrusion als niedrigste Dicke ca. 120  $\mu\text{m}$ , bei PMMA etwa 100  $\mu\text{m}$  erreichbar. Mit abnehmender Dicke steigen die notwendigen Zuhaltekräfte exponentiell an.

Ferner ist das Folienformgeben mit dem beanspruchten Glättprozeß bei thermoplastischen Werkstoffen umso einfacher zu gestalten, je breiter der Temperaturbereich für optimales Warmformen sich darstellt. Da sich in dem zu formenden Schmelzefilm beim Durchlaufen des Glättspaltes ein hoher Temperatur-Gradient einstellt, muß der zu formende Thermoplast einen angemessenen breiten Warmformtemperaturbereich haben. Daraus folgend, bestehen kaum Chancen, Thermoplaste wie PP oder PE zu den beanspruchten Folien zu verarbeiten.

## Prüfmethoden

E-Modul, Zugfestigkeit und Reißdehnung wurden geprüft nach ISO 527-3, die Einspannlänge betrug 60 mm, die Prüfgeschwindigkeit 50 mm/min.

Die Pencil-Hardness wurde entsprechend der ASTM D 3363-92 a geprüft.

Der Glanzgrad wurde bei 60° entsprechend der DIN 67530 gemessen.

Der „Haze“ wurde entsprechend der ASTM D 1003 gemessen. Bezüglich der Berechnung der „Surface-Haze“ wurde die Trübung der Folie nach beidseitiger Siliconölbehandlung von der im unbehandelten Zustand gemessenen Trübung abgezogen.

Die Bestimmung der Gelkörperanzahl stellt eine Röhm-interne Methode dar (Qualitätssicherung-Arbeitsanweisung 1/021/220).

Gelkörper sind mittels Vergrößerung erkennbare, bei Auf- und Abbewegung des Probekörpers dunkel/hell aufblinkende Partikel. Sie werden hauptsächlich durch während dem Aufschmelzprozeß nicht aufschließbare hochmolekulare Anteile oder, wie z.B. bei schlagzähmodifiziertem PMMA, durch Aggregation von Elastomerpartikeln der Schlagzähmodifizierkomponente verursacht.

Das Auszählen der Gelkörper auf einer Folienfläche von 200 cm<sup>2</sup> erfolgt mittels eines Partikel-Zählgerätes „Copea CP-3“ von „Agfa Gaevert“.

Trübung nach Feuchteeinwirkung:

Die Folien werden 96 h über 60 °C heißem Wasser (90 % Luftfeuchtigkeit) plaziert. Anschließend wird der Haze entsprechend der ASTM D 1003 gemessen.

## BEISPIELE

Die Herstellung der eingesetzten schlagzähen Formmassen und deren Zusammensetzung ist in der DE 195 44 563 (Röhm GmbH) beschrieben.

Eingesetzte Rohstoffe:

Latex Dispersion als Schlagzähmodifizierkomponente:

3-stufig aufgebautes Emulsionspolymerisat mit folgender Zusammensetzung:

1. Stufe: Copolymerisat aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/  
Allylmethacrylat = 95,7/4,0/0,3 (Gewichts-Teile)
2. Stufe: Copolymerisat aus Butylacrylat/Styrol/Allylmethacrylat =  
82/17/1 (Gewichts-Teile)
3. Stufe: Copolymerisat aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat = 96/4  
Das Massenverhältnis der 3. Stufen ist 23/40/30 (Gewichts-Teile).  
Die Latexdispersion hat einen Feststoffgehalt von 45 % (Gew.-%).

Matrixpolymer 1: hergestellt durch kontinuierliche Substanzpolymerisation, mittels Molekulargewicht (Gewichtsmittel) = 110.000 Dalton. Copolymeres aus 96 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Methylacrylat.

Matrixpolymer 2: hergestellt durch diskontinuierliche Polymerisation, Copolymeres aus 80 Gew.-% Methylmethacrylat und 20 Gew.-% Butylacrylat. Molekulargewicht (Gewichtsmittel): 270.00 Dalton.

Matrixpolymer 3: hergestellt durch kontinuierliche Substanzpolymerisation. Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) = 110.000 Dalton. Copolymeres aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Methylacrylat.

Herstellung der den Beispielen 1, 2 und 4 zugrunde liegenden schlagzähen PMMA-Formmassen

Die Herstellung der den Beispielen 1, 2 und 4 zugrunde liegenden schlagzähen PMMA-Formmassen erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt erfolgt die Herstellung einer schlagzähen Formmassenzwischenstufe mittels einer kombinierten Koagulier/Compoundieranlage. Im zweiten Schritt wird diese Formmassenzwischenstufe in einem Doppelschneckenkomponenter mit dem „Matrixpolymer 2“ zum endgültigen Folienrohstoff abgemischt, das Mischungsverhältnis Formmassenzwischenstufe zu dem Matrixpolymeren 2 beträgt 1 : 1, bei der Compoundierung wird 0,3 Gew.-% Tinuvin P (UV-Absorber Basis Benztriazol, Hersteller: Ciba-Geigy) zugegeben.



Schritt 1 erfolgt in einer aus zwei hintereinander geschalteten Extrudern bestehenden Anlage, wobei im ersten Extruder die Latex-Dispersion entwässert wird und mit einer Teilmenge des „Matrixpolymeren 1“, das als Schmelze zugeführt wird, vereinigt wird. Im zweiten Extruder, der als Compoundier- und Entgasungsextruder fungiert, erfolgt die Zugabe der Hauptmenge des Matrixpolymeren 1 über eine Seitenbeschickung. Am Ende der Entgasungszonen erfolgt die Zugabe von Bläuungsmitteln und eines Vergilbungsstabilisators über Masterbatch. Es werden, bezogen auf die hergestellte Formmassenzwischenstufe, 4 ppm Ultramarinblau 31, 14 ppm Ultramarinviolett 11 sowie. Als Vergilbungsstabilisator, 40 ppm Natriumhypophosphit zugesetzt. Das Gewichtsverhältnis Dispersion zu Matrixpolymeren beträgt 82 zu 63 Teile.

Herstellung der dem Beispiel 3 zugrunde liegenden schlagzäh PMMA-Formmassen

Herstellung der dem Beispiel 3 zugrunde liegenden schlagzäh PMMA-Formmassen erfolgt mittels einer aus zwei hintereinander geschalteten Extrudern bestehenden kombinierten Koagulier/Compoundieranlage. Im ersten Schritt wird die Latex-Dispersion entwässert und mit einer Teilmenge des

„Matrixpolymeren 2“, welches als Schmelze zugeführt wird, vereinigt. Im zweiten Extruder, der als Compoundier- und Entgasungsextruder fungiert, erfolgt die Zugabe der Restmenge des Matrixpolymeren 2 über eine Seitenbeschickung. Am Ende der Entgasungszone erfolgt die Zugabe von Bläuungsmittel, Vergilbungsstabilisator und UV-Absorber über Masterbatch. Es werden, bezogen auf die hergestellte Formmasse, 4 ppm Ultramarinblau 31, 14 ppm Ultramarinviolett 11, 40 ppm Natriumhypophosphit, sowie 0,5 Gew.-% Mark LA 31 (UV-Absorber auf der Basis Benztriazol, Hersteller Asahi-Denka) zugesetzt. Das Gewichtsverhältnis Dispersion zu Matrixpolymeren beträgt 42/81 Teile.

Herstellung der Folien der Beispiele 1 und 3 (erfindungsgemäß)

Die Schmelze wird mittels einer  $\varnothing$  120 mm - Einschneckenextruders erzeugt und über eine für Folienextrusion ausgelegte Flexlippendüse (1500 mm Breite) dem erfindungsgemäßen Glättwerk zugeführt. Die Düsenlippenspaltvoreinstellung beträgt 0,8 mm.

Das Glättwerk ist erfindungsgemäß durch besondere Konstruktion für die Erzeugung hoher Zuhaltekräfte im Walzenspalt ausgelegt (siehe Figur 2).

Von den glättspaltbildenden Walzen ist eine im Kalandergestell unverrückbar fixiert. Die verfahrbare Walze wird durch 2 parallel angeordnete elektrische Antriebe mit Schneckengetriebe, verbunden mit Schubstangen, an den Lagersteinen der Walzen positioniert. Auf diese Weise wird mittels der erzeugten Zuhaltkraft von 1.500 N/cm das Öffnen des Walzenspalt bei der Herstellung der 0,125 mm dicken Folie durch den von der abkühlenden Schmelze verursachten Druck verhindert. Die Schmelze wird im Walzenspalt dimensioniert und durch die Oberfläche der spiegelhochglanzpolierten, unterhalb der Glastemperatur des PMMA-Matrixpolymeren temperierten Walzen (Rauhtiefe  $RA = 0,004$ ) geglättet und abgekühlt. Dabei ist eine der beiden Walzen bombiert. Die Bombage beträgt 0,1 mm.

Als Ergebnis wird eine beidseitig hochglänzende, gelkörperfreie Folie erhalten mit sehr niedriger Oberflächentrübung. Die Folien werden im gewünschten Design bedruckt, und anschließend per „In-Mould-Film-Decoration“ zum gewünschten, dekorierten Formteil verarbeitet.

Herstellung der Folie des Beispiels 2 (Vergleichsbeispiel, Chill-Roll-Verfahren analog dem zitierten Mitsubishi-Patent Nr. EP 763 560)

Die Schmelze wird mittels eines Ø-120 mm Einschneckenextruders erzeugt und über eine für Folienextrusion ausgelegte Flexlippendüse mit 1500 mm-Breite einer Chill-Roll-Folienformwerk zugeführt. Die Düsenlippenspaltvoreinstellung beträgt 0,8 mm.

Der Schmelzfilm wird an die Oberfläche der gekühlten Chill-Roll-Walze angelegt und abgekühlt. Als Ergebnis wird eine, im Vergleich zu erfindungsgemäß hergestellten Folien, Folie mit relativ niedrigem Oberflächenglanz, hoher Gelkörperanzahl, niedrigerer Brillianz und signifikanter Oberflächentrübung erhalten (siehe Tabelle 1).

Herstellung der Folie des Beispiels 4 (Vergleichsbeispiel, Glättwerk mit Kniehebelzuhaltung, siehe Figur Nr. 1)

Die Schmelze wird mittels eines Ø-120 mm Einschneckenextruders erzeugt und über eine für Folienextrusion ausgelegte Flexlippendüse mit 1500 mm Breite einem mit Kniehebelzuhaltung versehenen Glättwerk zugeführt. Die Düsenlippenspaltvoreinstellung beträgt 0,8 mm.

Als Ergebnis wird ein bezüglich Oberflächeneigenschaften den Folien der Beispiele 1 und 3 entsprechendes Produkt erhalten. Jedoch wird die angestrebte Foliendicke von  $\leq 300 \mu\text{m}$  mit dem Kniehebelzuhaltesystem nicht erreicht. Dieses Zuhaltesystem weist im zugefahrenen Zustand aufgrund des notwendigerweise nicht völlig durchgestreckten Gelenks (ein komplett durchgestrecktes Gelenk unter Last erfordert eine unendlich hohe Öffnungskraft), nicht die zur Bewirkung der notwendigen extrem hohen Zuhaltekraft notwendige Starrheit auf. Dies ist bei den hohen Gegenkräften (ausgeübt vom dünnen Schmelzfilm bei der Folienherstellung) von entscheidender Bedeutung.

#### Beispiel 5

Lamination der in Beispiel 1 und 3 erfindungsgemäß hergestellten PMMA-Folien mit einem thermoplastischen Trägermaterial

Ein ABS-Schmelzefilm wird mittels eines  $\varnothing 90 \text{ mm}$  - Einschneckenextruders erzeugt und über eine Breitschlitzdüse einem Glättwerk zugeführt. Die Düsenlippenspaltvoreinstellung beträgt 1,2 mm.

Am Glättspalt wird die erfindungsgemäße PMMA-Folie, bedruckt beispielsweise mit einem sogenannten „Carbon-Design“ und einem Adhäsion auf ABS bewirkenden Decklack, mit dem 240 °C heißen ABS-Schmelzefilm laminiert. Die erfindungsgemäße PMMA-Folie ist auf einer abbremsbaren Wickelwelle aufgehängt. Zur Gewährleistung einer faltenfreien Einlaufs bzw. einem sachgerechten Lamination wird die erfindungsgemäße Plexiglasfolie über eine sogenannte „Breitstreckwalze“ geführt.

Das resultierende Folienlaminat hat eine Gesamtdicke von 0,50 mm, 125 µm hiervon werden von der PMMA-Schicht gebildet.

Die Abzugsgeschwindigkeit aus dem Glättwerk beträgt 5 m/min.

Die Verbundfolie dient zur Oberflächendekoration spritzgegossener Formteile über den sogenannten „Insert-Moulding“-Process. Die resultierenden Spritzgußteile besitzen ein attraktives Oberflächendesign aufgrund des verwendeten Dekordruckes. Die PMMA-Folie stellt aufgrund ihrer hochwertigen Oberflächeneigenschaften das ideale Substrat hochwertiger Lacksysteme dar.

Tabelle 1

	Eigenschaft	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Reißdehnun g [%]	Pencil- Hardness	Glanz 60 °	Surface- Haze [%]	Gelkörper/ 200 cm <sup>2</sup>
Beispiel -Nr.	1*	1591	61	8	1 H	133	1,1	0
	2	1603	67	7	F	108	2,1	15
	3*	1530	83	7	2 H	136	0,7	0 - 1
	4	beanspruchte Dicke nicht möglich						

\* erfindungsgemäß

**Bezugszeichenliste****Figur 1**

- 100 Flexlippendüse
- 110 feste Walze
- 120 bewegliche Walze
- 130 Kniehebel
- 140 Pneumatikzylinder
- 150 Folie

**Figur 2**

- 200 Flexlippendüse
- 210 feste Walze
- 220 bewegliche Walze
- 230 Schubstange
- 240 Schneckengetriebe
- 250 Druckmeßdose
- 260 Folie

**Figur 3**

- 310 Walze des Glättwerks
- 320 Walze des Glättwerks
- 330 Walze des Glättwerks
- 340 PMMA-Folie
- 350 Breitstreckwalze
- 360 Folie



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von beidseitig glänzenden Folien aus thermoplastischen Kunststoffen im Dickenbereich von 80 bis 300  $\mu\text{m}$  mittels eines speziellen Glättwalzenprozeß,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Glättwerk für hohe Zuhaltekräfte im Walzenspalt ausgelegt ist.

2. Verfahren zur Herstellung von beidseitig glänzenden Folien aus thermoplastischen Kunststoffen im Dickenbereich von 80 bis 300  $\mu\text{m}$  mittels eines speziellen Glättwalzenprozeß nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Temperaturbereich der Kunststoffe zum optimalen Warmformen mindestens 15 K beträgt.

3. Herstellung von beidseitig glänzenden Folien aus thermoplastischen Kunststoffen im Dickenbereich von 80 bis 300  $\mu\text{m}$  mittels eines speziellen Glättwalzenprozeß nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Temperatur-Differenz zwischen Einfriertemperatur und dem optimalen Warmformtemperaturbereich max. 50 K beträgt.

4. Herstellung von beidseitig glänzenden Folien aus thermoplastischen Kunststoffen im Dickenbereich von 80 bis 300  $\mu\text{m}$  mittels eines speziellen Glättwalzenprozeß,

dadurch gekennzeichnet,

daß es sich bei den thermoplastischen Kunsstoffen um Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat handelt.

5. Herstellung von beidseitig glänzenden Folien aus thermoplastischen Kunststoffen im Dickenbereich von 80 bis 300  $\mu\text{m}$  mittels eines speziellen Glättwalzenprozeß nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß es sich bei dem thermoplastischen Kunststoff um PMMA handelt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Walze bombiert ist.
7. Verwendung der Folie, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 - 6, als Dekorfolie für spritzgegossene Formteile.
8. Gegenstand aus spritzgegossenen thermoplastischen Formmassen,

dadurch gekennzeichnet,

daß er mit einer Folie dekoriert ist, die nach einem Verfahren der Ansprüche 1 - 6 hergestellt ist.

9. Gegenstand nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

daß die thermoplastische Formmasse eine transparente Formmasse ist.

10. Gegenstand nach den Ansprüchen 7 - 9,

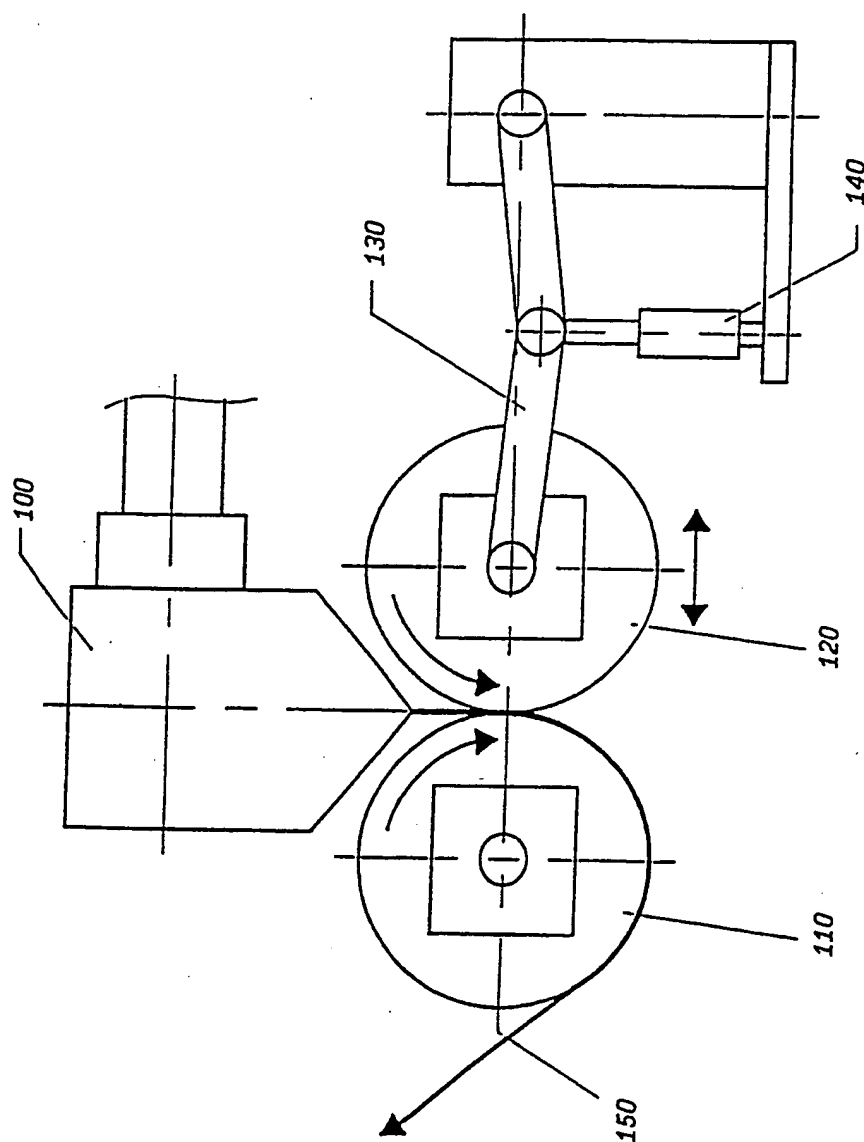
dadurch gekennzeichnet,

daß die nach den Ansprüchen 1 - 6 gefertigte Folie vor der Verwendung als Dekorfolie für spritzgegossene Formteile mit einem thermoplastischen Trägermaterial laminiert wird.

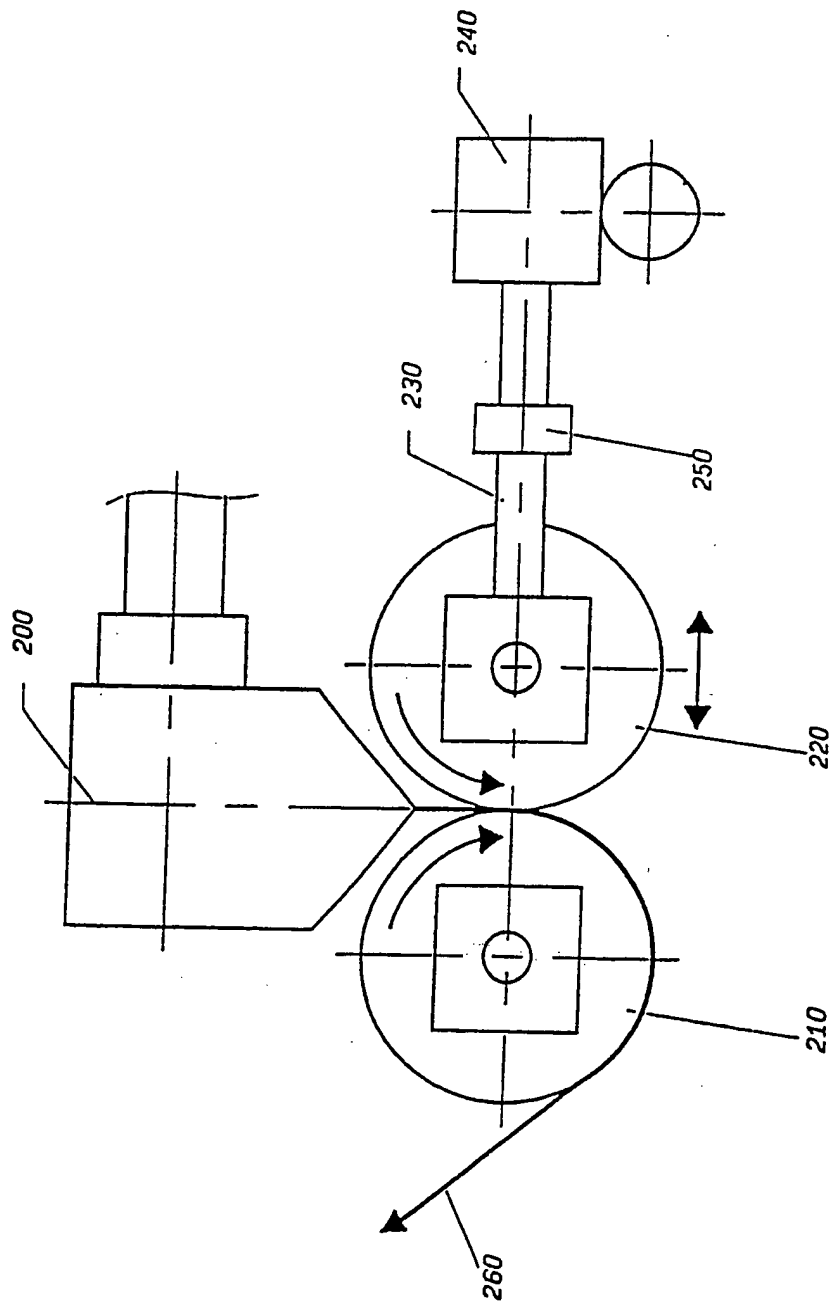
11. Verwendung der Folie, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 - 6, als Dekorfolie für extrudierte Formteile.

12. Verwendung der Folie, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 - 6, als Dekorfolie für extrudierte umgeformte Formteile.

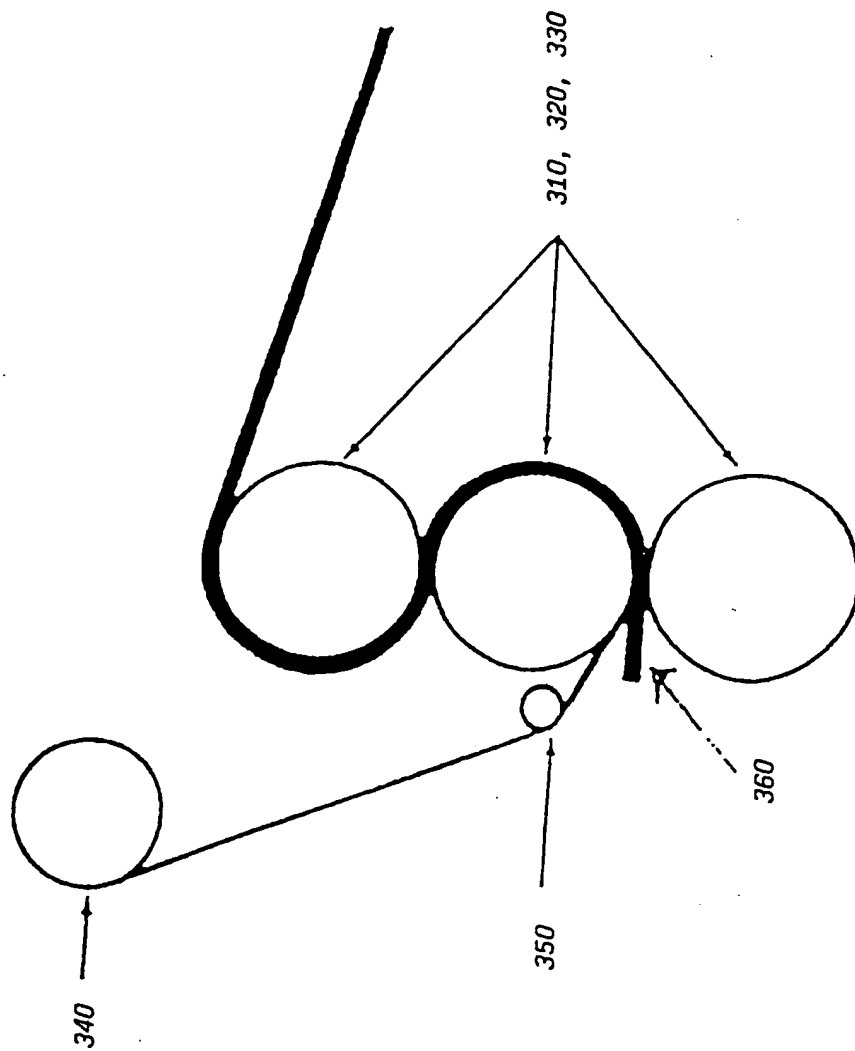
Figur 1



Figur 2



Figur 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07749

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K3/32 B29C43/30 B32B31/30 B29C45/14 B29C45/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K B29C B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 847 852 A (BASF AG) 17 June 1998 see page 11, line 47; claim 5; tables 4,5 ---	1-12
X	GB 2 080 199 A (MONTEDISON SPA) 3 February 1982 see page 1, line 60; figure 1 ---	1-5
X	EP 0 298 208 A (ALKOR GMBH) 11 January 1989 see page 2, line 21 ---	1-5
A	DE 195 44 563 A (ROEHM GMBH) 5 June 1997 cited in the application see the whole document ---	1-12
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 1999

Date of mailing of the international search report

16/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dupuis, J-L



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07749

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 454 520 A (TECHNOPLAST SA)  30 October 1991  see column 3, line 46 - column 4, line 34;  claim 5</p> <p>-----</p>	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0847852 A	17-06-1998	DE 19651350 A	18-06-1998
		DE 19725560 A	24-12-1998
		CA 2221266 A	10-06-1998
		CN 1198451 A	11-11-1998
		JP 10291282 A	04-11-1998
GB 2080199 A	03-02-1982	DE 3128985 A	06-05-1982
		DK 322981 A,B,	25-01-1982
		FR 2487248 A	29-01-1982
		SE 454151 B	11-04-1988
		SE 8104450 A	25-01-1982
EP 0298208 A	11-01-1989	DE 3722471 A	19-01-1989
		AT 87950 T	15-04-1993
		DE 3880027 A	13-05-1993
		ES 2053608 T	01-08-1994
DE 19544563 A	05-06-1997	EP 0776931 A	04-06-1997
		JP 9176432 A	08-07-1997
		US 5726245 A	10-03-1998
EP 0454520 A	30-10-1991	FR 2661364 A	31-10-1991
		AT 105766 T	15-06-1994
		AU 639992 B	12-08-1993
		AU 7405491 A	07-11-1991
		CA 2041138 A	28-10-1991
		DE 69102014 D	23-06-1994
		DE 69102014 T	01-09-1994
		DK 454520 T	19-09-1994
		ES 2053292 T	16-07-1994
		JP 5131559 A	28-05-1993
		LT 1434 A,B	25-05-1995
		LV 5427 A	10-03-1994
		SU 1814615 A	07-05-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07749

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K3/32 B29C43/30 B32B31/30 B29C45/14 B29C45/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C08K B29C B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 847 852 A (BASF AG) 17. Juni 1998 siehe Seite 11, Zeile 47; Anspruch 5; Tabellen 4,5	1-12
X	GB 2 080 199 A (MONTEDISON SPA) 3. Februar 1982 siehe Seite 1, Zeile 60; Abbildung 1	1-5
X	EP 0 298 208 A (ALKOR GMBH) 11. Januar 1989 siehe Seite 2, Zeile 21	1-5
A	DE 195 44 563 A (ROEHM GMBH) 5. Juni 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-12
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dupuis, J-L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07749

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 454 520 A (TECHNOPLAST SA)  30. Oktober 1991  siehe Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile  34; Anspruch 5  -----</p>	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0847852 A	17-06-1998	DE 19651350 A	18-06-1998
		DE 19725560 A	24-12-1998
		CA 2221266 A	10-06-1998
		CN 1198451 A	11-11-1998
		JP 10291282 A	04-11-1998
GB 2080199 A	03-02-1982	DE 3128985 A	06-05-1982
		DK 322981 A,B,	25-01-1982
		FR 2487248 A	29-01-1982
		SE 454151 B	11-04-1988
		SE 8104450 A	25-01-1982
EP 0298208 A	11-01-1989	DE 3722471 A	19-01-1989
		AT 87950 T	15-04-1993
		DE 3880027 A	13-05-1993
		ES 2053608 T	01-08-1994
DE 19544563 A	05-06-1997	EP 0776931 A	04-06-1997
		JP 9176432 A	08-07-1997
		US 5726245 A	10-03-1998
EP 0454520 A	30-10-1991	FR 2661364 A	31-10-1991
		AT 105766 T	15-06-1994
		AU 639992 B	12-08-1993
		AU 7405491 A	07-11-1991
		CA 2041138 A	28-10-1991
		DE 69102014 D	23-06-1994
		DE 69102014 T	01-09-1994
		DK 454520 T	19-09-1994
		ES 2053292 T	16-07-1994
		JP 5131559 A	28-05-1993
		LT 1434 A,B	25-05-1995
		LV 5427 A	10-03-1994
		SU 1814615 A	07-05-1993

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**